

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-277560

(P 2003-277560A)

(43) 公開日 平成15年10月2日(2003.10.2)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 L	25/10	C 0 8 L	25/10
C 0 8 K	3/04	C 0 8 K	3/04
	3/12		3/12
	3/22		3/22
	3/34		3/34
審査請求 未請求 請求項の数 10		O L	(全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-83953(P2002-83953)

(22) 出願日 平成14年3月25日(2002. 3. 25)

(71) 出願人 000000033

旭化成株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 鈴木 勝美

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

(72) 発明者 笹川 雅弘

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成株式会社内

F ターム(参考) 4J002 BC011 BC051 BC081 BC101 BP011

DA036 DE066 DE076 DE086 DE096

DE146 DJ006 DJ016 DJ046 DJ056

DL006 FA046 FB126 FB136 FB146

FD016 FD140 GC00 GM01 GN01

(54) 【発明の名称】 水添共重合体組成物

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、柔軟性にとみ、耐磨耗性、耐傷付き性、強度等に優れた水添共重合体組成物を提供することにある。

* 【解決手段】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に水素を添加してなる水添共重合体 (1) であり、

*

(a) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、

(b) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が40重量%以下、

(c) 水添共重合体の重量平均分子量が5万~100万、

(d) 水添共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の10%以上が水添されている、

水添共重合体 (1) 100重量部

シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤 (2) 0.5~100重量部

からなる水添共重合体組成物。

BEST AVAILABLE COPY

1

2

【特許請求の範囲】

* 共重合体に水素を添加してなる下記 (a) ~ (d) を

【請求項 1】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からな*

満たす水添共重合体 (1) であり、

(a) 該成分 (1) 中のビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量% を越え、90 重量% 以下、

(b) 該成分 (1) 中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が 40 重量% 以下、

(c) 該成分 (1) の重量平均分子量が 5 万 ~ 100 万、

(d) 該成分 (1) 中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の 10% 以上が水添されている、

水添共重合体 (1)

100 重量部

シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ば

れる少なくとも 1 種の補強性充填剤 (2)

0.5 ~ 100 重量部

からなる水添共重合体組成物。

※ とも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合する下記

【請求項 2】 共役ジエンとビニル芳香族化合物からな

(a) ~ (d) を満たす変性水添共重合体 (3) であっ

る共重合体に水素を添加してなり、かつ官能基を少なくとも※

て、

(a) 該成分 (3) 中のビニル芳香族化合物の含有量が 50 重量% を越え、90 重量% 以下、

(b) 該成分 (3) 中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が 40 重量% 以下、

(c) 該成分 (3) の重量平均分子量が 5 万 ~ 100 万、

(d) 該成分 (3) 中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の 10% 以上が水添されている、

変性水添共重合体 (3)

100 重量部

シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ば

れる少なくとも 1 種の補強性充填剤 (2)

0.5 ~ 100 重量部

からなる変性水添共重合体組成物。

5 (B-A)_n-X-A_p

【請求項 3】 該成分 (3) が、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 2 に記載の変性水添共重合体組成物。

(ここで、B は共役ジエンとビニル芳香族化合物とのラシダム共重合体ブロックであり、A はビニル芳香族化合物重合体ブロックである。m は 2 以上の整数であり、n 及び p は 1 以上の整数である。X はカップリング剤残基を示す。)

【請求項 4】 加硫剤で加硫してなる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の水添共重合体組成物または変性水添共重合体組成物。

【請求項 8】 成分 (3) の変性水添共重合体が、下記から選ばれる官能基を少なくとも 1 個有する原子団が少なくとも 1 個結合していることを特徴とする請求項 3 ~ 7 のいずれかに記載の変性水添共重合体組成物。

【請求項 5】 成分 (1) または成分 (3) 中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が 10 重量% 未満である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水添共重合体組成物または変性水添共重合体組成物。

【化 1】

【請求項 6】 成分 (1) または成分 (3) 中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が 10 ~ 40 重量% である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の水添共重合体組成物または変性水添共重合体組成物。

【請求項 7】 成分 (1) または成分 (3) が下記一般式から選ばれる少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の水添共重合体組成物または変性水添共重合体組成物。

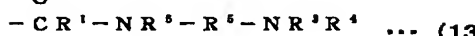
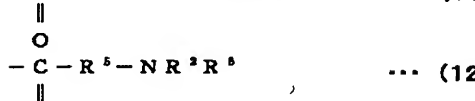
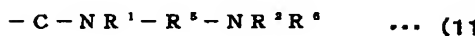
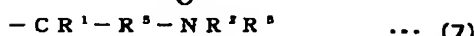
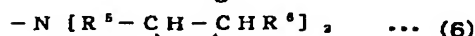
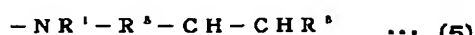
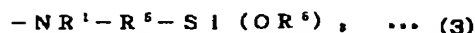
1 B

2 B-A

3 B-A-B

4 (B-A)_m-X

3



(上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 R^5 は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$ の炭化水素基、及び R^5 の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 R^6 は水素又は炭素数1～8のアルキル基)

【請求項9】 成分(3)の変性水添共重合体が、有機リチウム化合物を重合触媒として得た共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体のリビング末端に、官能基を含有する変性剤を付加反応させてなる変性共重合体に水素を添加してなることを特徴とする請求項2～8のいずれかに記載の変性水添共重合体組成物。

(a) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、

(b) 水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が40重量%以下、

4

【請求項10】 成分(1)の変性水添共重合体100重量部に対して、成分(4)として熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重合体を500重量部以下配合してなる請求項1～9のいずれかに記載の水添共重合体組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟性にとみ、耐磨耗性、耐傷付き性、強度等に優れた水添共重合体組成物に関し、更に詳しくは、特定の水添共重合体又は変性水添共重合体と補強性充填剤からなる水添共重合体組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】共役ジエン重合体や共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体は、一般に硫黄で加硫されてタイヤ用途の他、防振ゴム、ベルト、工業用品、はきものなどの用途に広く利用されている。かかる用途において共役ジエン重合体や共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に水素を添加した重合体を使用することも知られている。

【0003】例えば、特公昭46-3597号公報には共役ジオレフィンとスチレンからなる炭化水素共重合体の水素添加物と不飽和のジエン系エラストマーまたはエチレンプロピレンエラストマーからなる加硫可能なゴム状組成物が開示されている。また、特開昭54-124047号公報には1, 4-構造を70%以上有するポリブタジエンの水素添加物を必須成分とするゴム配合組成物が開示されている。しかしながら、かかるゴム状組成物は耐磨耗性や耐傷付き性が十分でなく、その改良が望まれていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、柔軟性にとみ、耐磨耗性、耐傷付き性、強度等に優れた水添共重合体組成物を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体と補強性充填剤からなる組成物において、特定のビニル芳香族化合物含有量を有し、しかもビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が特定の範囲にある水添共重合体又は変性水添共重合体により、上記課題が効果的に解決されることを見だし、本発明を完成するに至った。

【0006】即ち本発明は、

1. 共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に水素を添加してなる下記(a)～(d)を満たす水添共重合体(1)であり、

(c) 水添共重合体の重量平均分子量が5万～100万、

(d) 水添共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の10%以上が水添されている、

水添共重合体 (1)

100重量部

シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ばれ

る少なくとも1種の補強性充填剤 (2)

0.5～100重量部

からなる水添共重合体組成物、

*くとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している

【0007】2. 共役ジエンとビニル芳香族化合物から

下記 (a)～(d) を満たす変性水添共重合体 (3) で

なる共重合体に水素を添加してなり、かつ官能基を少な* あり、

(a) 変性水添共重合体中のビニル芳香族化合物の含有量が50重量%を越え、90重量%以下、

(b) 変性水添共重合体中のビニル芳香族化合物重合体ブロックの量が40重量%以下、

(c) 変性水添共重合体の重量平均分子量が5万～100万、

(d) 変性水添共重合体中の共役ジエン化合物に基づく二重結合の10%以上が水添されている、

変性水添共重合体 (3)

100重量部

シリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ばれ

る少なくとも1種の補強性充填剤 (2)

0.5～100重量部

からなる変性水添共重合体組成物を提供するものであ
る。

【0008】以下本発明を詳細に説明する。本発明の成分 (1) の水添共重合体又は変性水添共重合体 (以後これら水添共重合体等と呼ぶ) は、共役ジエンとビニル芳香族化合物からなる共重合体に、水素を添加してなる水添共重合体等である。本発明において、水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物の含有量は50重量%を越え、90重量%以下、好ましくは60重量%越え、88重量%以下、更に好ましくは62～86重量%である。ビニル芳香族化合物の含有量が本発明で規定する範
30 囲のものを使用することは、柔軟性にとみ、耐磨耗性、耐傷付き性、強度等に優れた水添共重合体組成物を得るために必要である。なお本発明において、水添共重合体等におけるビニル芳香族化合物の含有量は、水素添加前の共重合体中のビニル芳香族化合物含有量で把握しても良い。

【0009】本発明で使用する水添共重合体等において、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は40重量%以下、好ましくは3～40重量%、更に好ましくは5～35重量%である。本発明において、柔軟性の良
40 好な組成物が得たい場合、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量は10重量%未満、好ましくは8重量%未満、更に好ましくは5重量%未満であることが推奨される。また、本発明の組成物を得る上で、水添共重合体等として耐ブロッキング性に優れたものが好ましい場合、ビニル芳香族化合物重合体ブロックは10～40重量%、好ましくは13～37重量%、更に好ましくは15～35重量%であることが推奨される。

【0010】ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の測定は、例えば四酸化オスミウムを触媒として水素

20 添加前の共重合体をターシャリーブチルハイドロパーオキサイドにより酸化分解する方法 (I. M. KOLTHOFF, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946) に記載の方法) により得たビニル芳香族炭化水素重合体ブロック成分の重量 (但し平均重合度が約30以下のビニル芳香族炭化水素重合体成分は除かれている) を用いて、次の式から求めることができる。
ビニル芳香族炭化水素のブロック重量 (重量%) = (水素添加前の共重合体中のビニル芳香族炭化水素重合体ブロック重量 / 水素添加前の共重合体の重量) × 100

30 【0011】なお、本発明において水添共重合体におけるビニル芳香族化合物のブロック率 (ブロック率とは、該共重合体中の全ビニル芳香族化合物量に対するビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量の割合をいう) は、50重量%未満、好ましくは20重量%以下、更に好ましくは18重量%以下であることが、より柔軟性の良好な組成物を得る上で推奨される。

【0012】本発明で使用する水添共重合体等の重量平均分子量は5～100万、好ましくは10～80万、更に好ましくは13～50万である。ビニル芳香族化合物重合体ブロックの含有量が10～40重量%の水添共重合体等を使用する場合、その重量平均分子量は10万を越え50万未満、好ましくは13万～40万、更に好ましくは15万～30万であることが推奨される。重量平均分子量が5万未満の場合は機械的強度に劣り、また100万を超える場合は成形加工性に劣るため好ましくない。

50 【0013】本発明において、水添共重合体等の分子量分布は、成形加工性の点で、1.5～5.0が好ましく、より好ましくは1.6～4.5、更に好ましくは1.8～4であることが推奨される。ゲルパーミュー

シヨックロマトグラフィー (GPC) で測定した分子量分布の形状は特に制限はなく、山 (ピーク) が二ヶ所以上存在するポリモーダルな分子量分布を持つものでもよいが、山が一つであるモノモーダルな分子量分布を持つ水添共重合体等が好ましい。

【0014】本発明で使用する水添共重合体等は共役ジェンとビニル芳香族化合物からなる共重合体の水素添加物であり、共重合体中の共役ジェン化合物に基づく不飽和二重結合のトータル水素添加率は10%以上、好ましくは20%以上、更に好ましくは30%以上である。特に耐候性に優れた組成物を得る場合は、水素添加率が75%以上、好ましくは85%以上、更に好ましくは90%以上であることが推奨される。また、加硫物特性の良好な加硫組成物を得る場合には、水素添加率は98%以下、好ましくは95%以下、更に好ましくは90%以下であることが推奨される。更に、本発明で使用する水添共重合体等において、特に熱安定性に優れた組成物を得る場合は、ビニル結合の水素添加率が85%以上、好ましくは90%以上更に好ましくは95%以上であることが推奨される。

【0015】ここで、ビニル結合の水素添加率とは、水素添加前の共重合体中に組み込まれている共役ジェン中のビニル結合の内、水素添加されたビニル結合の割合を云う。なお、共重合体中のビニル芳香族炭化水素に基づく芳香族二重結合の水添率については特に制限はないが、水添率を50%以下、好ましくは30%以下、更に好ましくは20%以下にすることが好ましい。

【0016】本発明で使用する水添共重合体等は、示差走査熱量測定法 (DSC法) において、-50~100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しない水素添加物が好ましい。ここで、-50~100℃の温度範囲において結晶化ピークが実質的に存在しないとは、この温度範囲において結晶化に起因するピークが現れない、もしくは結晶化に起因するピークが認められる場合においてもその結晶化による結晶化ピーク熱量が3 J/g未満、好ましくは2 J/g未満、更に好ましくは1 J/g未満であり、特に好ましくは結晶化ピーク熱量が無いものである。

【0017】本発明において、水添共重合体等の構造は特に制限はなく、いかなる構造のものでも使用できるが、特に推奨されるものは、下記1~5の一般式から選ばれた少なくとも一つの構造を有する共重合体の水素添加物である。本発明で使用する水添共重合体等は、下記1~5の一般式で表される構造を有する共重合体の水素添加物からなる任意の混合物でもよい。また、水添共重合体等にビニル芳香族化合物重合体が混合されていても良い。

1 B

2 B-A

3 B-A-B

4 (B-A)_m-X

5 (B-A)_n-X-A_p

(ここで、Bは共役ジェンとビニル芳香族化合物とのランダム共重合体ブロックであり、Aはビニル芳香族化合物重合体ブロックである。mは2以上の整数であり、n及びpは1以上の整数である。Xはカップリング剤残基を示す。)

【0018】一般式において、ランダム共重合体ブロックB中のビニル芳香族炭化水素は均一に分布していても、またはテーパー状に分布していてもよい。また該共重合体ブロックBには、ビニル芳香族炭化水素が均一に分布している部分及び／又はテーパー状に分布している部分がそれぞれ複数個共存していてもよい。また、mは2以上、好ましくは2~10の整数であり、n及びpは1以上、好ましくは1~10の整数である。

【0019】また、本発明において、水素添加前の共重合体鎖中におけるビニル結合含量の最大値と最小値との差が10%未満、好ましくは8%以下、更に好ましくは6%以下であることが推奨される。共重合体鎖中のビニル結合は、均一に分布していてもテーパー状に分布していても良い。ここで、ビニル結合含量の最大値と最小値との差とは、重合条件、すなわちビニル量調整剤の種類、量及び重合温度で決定されるビニル量の最大値と最小値である。

【0020】共役ジェン重合体鎖中のビニル結合含量の最大値と最小値との差は、例えば共役ジェンの重合時又は共役ジェンとビニル芳香族化合物の共重合時の重合温度によって制御することができる。第3級アミン化合物またはエーテル化合物のようなビニル量調整剤の種類と量が一定の場合、重合中のポリマー鎖に組み込まれるビニル結合含量は、重合温度によって決まる。従って、等温で重合した重合体はビニル結合が均一に分布した重合体となる。これに対し、昇温で重合した重合体は、初期 (低温で重合) が高ビニル結合含量、後半 (高温で重合) が低ビニル結合含量といった具合にビニル結合含量に差のある重合体となる。かかる構造を有する共重合体に、水素を添加することにより特異構造の水添共重合体等が得られる。

【0021】本発明において、ビニル芳香族化合物の含有量は、紫外分光光度計、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて知ることができる。また、ビニル芳香族化合物重合体ブロックの量は、前述したKOLTHOFFの方法等で知ることができる。水素添加前の共重合体中の共役ジェンに基づくビニル結合含量は、赤外分光光度計 (例えば、ハンプトン法) や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて知ることができる。また、水添共重合体等の水添率は、赤外分光光度計や核磁気共鳴装置 (NMR) 等を用いて知ることができる。

【0022】また、本発明において、水添共重合体等の分子量は、ゲルパーミュエーションクロマトグラフィー

(GPC) による測定を行い、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線 (標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成) を使用して求めた重量平均分子量である。水添共重合体等の分子量分布は、同様に GPC による測定から求めることができる。

【0023】本発明において共役ジエンは 1 対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、例えば 1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソブレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、2-メチル-1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては 1, 3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

【0024】また、ビニル芳香族化合物としては、例えばスチレン、 α -メチルスチレン、 p -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、1, 1-ジフェニルエチレン、N, N-ジメチル- p -アミノエチルスチレン、N, N-ジエチル- p -アミノエチルスチレン等があげられ、これらは一種のみならず二種以上を使用してもよい。

【0025】本発明において、水素添加前の共重合体において共役ジエン部分のミクロ構造 (シス、トランス、ビニルの比率) は、後述する極性化合物等の使用により任意に変えることができ、特に制限はない。一般的に共役ジエンとして 1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合は 5~80%、好ましくは 10~60%、共役ジエンとしてイソブレンを使用した場合又は 1, 3-ブタジエンとイソブレンを併用した場合には、1, 2-ビニル結合と 3, 4-ビニル結合の合計量は一般に 3~75%、好ましくは 5~60% であることが推奨される。なお、本発明においては、1, 2-ビニル結合と 3, 4-ビニル結合の合計量 (但し、共役ジエンとして 1, 3-ブタジエンを使用した場合には、1, 2-ビニル結合量) を以後ビニル結合と呼ぶ。

【0026】本発明において、水素添加前の共重合体は、例えば、炭化水素溶媒中で有機アルカリ金属化合物等の開始剤を用いてアニオンリビング重合により得られる。炭化水素溶媒としては、例えば n -ブタン、イソブタン、 n -ペンタン、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、の如き脂肪族炭化水素類、シクロヘキサン、シクロヘプタン、メチルシクロヘプタンの如き脂環式炭化水素類、また、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンの如き芳香族炭化水素である。

【0027】また、開始剤としては、一般的に共役ジエン化合物及びビニル芳香族化合物に対しアニオン重合活性があることが知られている脂肪族炭化水素アルカリ金属化合物、芳香族炭化水素アルカリ金属化合物、有機アミノアルカリ金属化合物等が含まれ、アルカリ金属としてはリチウム、ナトリウム、カリウム等である。好適な

有機アルカリ金属化合物としては、炭素数 1 から 20 の脂肪族および芳香族炭化水素リチウム化合物であり、1 分子中に 1 個のリチウムを含む化合物、1 分子中に複数のリチウムを含むジリチウム化合物、トリリチウム化合物、テトラリチウム化合物が含まれる。

【0028】具体的には n -プロピルリチウム、 n -ブチルリチウム、 sec -ブチルリチウム、 $tert$ -ブチルリチウム、 n -ペンチルリチウム、 n -ヘキシルリチウム、ベンジルリチウム、フェニルリチウム、トリルリチウム、ジイソプロピルベンゼンと sec -ブチルリチウムの反応生成物、さらにジビニルベンゼンと sec -ブチルリチウムと少量の 1, 3-ブタジエンの反応生成物等があげられる。さらに、米国特許 5, 708, 092 号明細書に開示されている 1-(t -ブトキシ)プロピルリチウムおよびその溶解性改善のために 1~数分子のイソブレンモノマーを挿入したリチウム化合物、英国特許 2, 241, 239 号明細書に開示されている 1-(t -ブチルジメチルシロキシ)ヘキシルリチウム等のシロキシ基含有アルキルリチウム、米国特許 5, 527, 753 号明細書に開示されているアミノ基含有アルキルリチウム、ジイソプロピルアミドリチウムおよびヘキサメチルジシラジドリチウム等のアミノリチウム類も使用することができる。

【0029】本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する際に、重合体に組み込まれる共役ジエン化合物に起因するビニル結合 (1, 2 または 3, 4 結合) の含有量の調整や共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのランダム共重合性を調整するために、調整剤として第 3 級アミン化合物またはエーテル化合物を添加することができる。第 3 級アミン化合物としては一般式 $R_1R_2R_3N$ (ただし R_1, R_2, R_3 は炭素数 1 から 20 の炭化水素基または第 3 級アミノ基を有する炭化水素基である) の化合物である。

【0030】たとえば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、N, N-ジメチルアニリン、N-エチルピペリジン、N-メチルピロリジン、N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン、N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン、1, 2-ジピペリジノエタン、トリメチルアミノエチルピペラジン、N, N, N', N'', N''-ペンタメチルエチレントリアミン、N, N'-ジオクチル- p -フェニレンジアミン等である。

【0031】またエーテル化合物としては、直鎖状エーテル化合物および環状エーテル化合物から選ばれ、直鎖状エーテル化合物としてはジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル等のエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類、ジエチレン

グリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等のジエチレングリコールのジアルキルエーテル化合物類が挙げられる。

【0032】また、環状エーテル化合物としてはテトラヒドロフラン、ジオキサン、2, 5-ジメチルオキソラン、2, 2, 5, 5-テトラメチルオキソラン、2, 2-ビス(2-オキソラニル)プロパン、フルフリルアルコールのアルキルエーテル等が挙げられる。

【0033】本発明において有機アルカリ金属化合物を重合開始剤として共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物を共重合する方法は、バッチ重合であっても連続重合であっても、或いはそれらの組み合わせであってもよい。特に分子量分布を好ましい適正範囲に調整する上で連続重合方法が推奨される。重合温度は、一般に0℃乃至180℃、好ましくは30℃乃至150℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適には0.1乃至10時間である。又、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガス雰囲気にすることが好ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに十分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。更に、重合系内は触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、例えば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

【0034】本発明において、前記重合終了時に2官能以上のカップリング剤を必要量添加してカップリング反応を行うことができる。2官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジプロモシラン等のジハロゲン化合物、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸フェニル、フタル酸エステル類等の酸エステル類等が挙げられる。

【0035】また、3官能以上の多官能カップリング剤としては公知のものいづれでも良く、特に限定されない。例えば、3価以上のポリアルコール類、エポキシ化大豆油、ジグリシジルビスフェノールA等の多価エポキシ化合物、一般式 $R_{4-n}SiX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3または4）で示されるハロゲン化珪素化合物、例えばメチルシリルトリクロリド、t-ブチルシリルトリクロリド、四塩化珪素およびこれらの臭素化合物等、一般式 $R_{4-n}SnX_n$ （ただし、Rは炭素数1から20の炭化水素基、Xはハロゲン、nは3または4）で示されるハロゲン化錫化合物、例えばメチル錫トリクロリド、t-ブチル錫トリクロリド、四塩化錫等の多価ハロゲン化合物が挙げられる。炭酸ジメチルや炭酸ジエチル等も使用できる。

【0036】本発明において、共重合体として重合体の少なくとも1つの重合体鎖に極性基含有原子団が結合した変性共重合体を使用することができる。極性基含有原

子団としては、例えば水酸基、カルボキシル基、カルボニル基、チオカルボニル基、酸ハロゲン化物基、酸無水物基、カルボン酸基、チオカルボン酸基、アルデヒド基、チオアルデヒド基、カルボン酸エステル基、アミド基、スルホン酸基、スルホン酸エステル基、リン酸基、リン酸エステル基、アミノ基、イミノ基、ニトリル基、ピリジル基、キノリン基、エポキシ基、チオエポキシ基、スルフィド基、イソシアネート基、イソチオシアネート基、ハロゲン化ケイ素基、シラノール基、アルコキシケイ素基、ハロゲン化スズ基、アルコキシスズ基、フェニルスズ基等から選ばれる極性基を少なくとも1種含有する原子団が挙げられる。

【0037】変性共重合体は、共重合体の重合終了時にこれらの極性基含有原子団を有する化合物を反応させることにより得られる。極性基含有原子団を有する化合物としては、具体的には、特公平4-39495号公報に記載された変性処理剤を使用できる。本発明で用いる成分

(3)として好ましい変性水添共重合体は、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性水添共重合体である。かかる変性水添共重合体は、有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に、官能基含有の変性剤を付加反応させることにより、共重合体に水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性物（以後、変性共重合体と呼ぶ）に水素を添加することにより得ることができる。

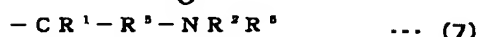
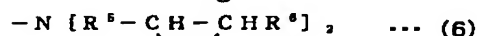
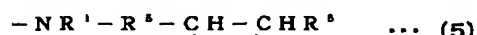
【0038】変性共重合体を得る他の方法として、上述のような方法で得た共重合体に有機リチウム化合物等の有機アルカリ金属化合物を反応（メタレーション反応）させ、有機アルカリ金属が付加した共重合体に官能基含有の変性剤を付加反応させる方法が上げられる。後者の場合、共重合体の水添物を得た後にメタレーション反応させ、上記の変性剤を反応させて変性水添共重合体を得ることもできる。なお、変性剤の種類により、変性剤を反応させた段階で一般に水酸基やアミノ基等は有機金属塩となっていることもあるが、その場合には水やアルコール等活性水素を有する化合物で処理することにより、水酸基やアミノ基等にすることができる。

【0039】本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団として好ましい原子団は、下記一般式で示されるものから選ばれる原子団が上げられる。

【0040】

【化2】

13



【0041】（上式で、 $R^1 \sim R^4$ は、水素又は炭素数1～24の炭化水素基、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～24の炭化水素基。 R^5 は炭素数1～48の炭化水素鎖、あるいは水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を有する炭素数1～48の炭化水素鎖。なお $R^1 \sim R^4$ の炭化水素基、及び R^5 の炭化水素鎖中には、水酸基、エポキシ基、シラノール基、アルコキシシラン基以外の結合様式で、酸素、窒素、シリコン等の元素が結合していても良い。 R^6 は水素又は炭素数1～8のアルキル基）

【0042】本発明において、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が少なくとも1個結合している変性水添共重合体を得るために使用される変性剤としては、下記のものが上げられる。

【0043】例えば、テトラグリシジルメタキシレンジアミン、テトラグリシジル-1, 3-ビスアミノメチルシクロヘキサン、テトラグリシジル-p-フェニレンジアミン、テトラグリシジルジアミノジフェニルメタン、ジグリシジルアニリン、ジグリシジルオルソトルイジ

14

ン、 γ -グリシドキシエチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジメトキシシランが挙げられる。

【0044】また、 γ -グリシドキシプロピルエチルジメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルエチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジブトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジメチルフェノキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルジエチルメトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルメチルジイソプロペンオキシシランが挙げられる。

【0045】また、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）ジメトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）ジエトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）ジプロポキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）ジブトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）ジフェノキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルメトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルエトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルプロポキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルブトキシシラン、ビス（ γ -グリシドキシプロピル）メチルフェノキシシランが挙げられる。

【0046】また、トリス（ γ -グリシドキシプロピル）メトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロキシエチルトリエトキシシラン、ビス（ γ -メタクリロキシプロピル）ジメトキシシラン、トリス（ γ -メタクリロキシプロピル）メトキシシランが挙げられる。また、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリエトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリプロポキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリブトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルトリフェノキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）プロピルトリメトキシシラン、 β -（3, 4-エポキシシクロヘキシル）エチルメチルジメトキシシラン、 β -

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーエチルジメトキシシランが挙げられる。

【0047】また、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーエチルジエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジエトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジプロポキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジブトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジフェノキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルメトキシシラン、β-

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルエトキシシランが挙げられる。

【0048】さらにまた、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルエトキシシラン、β-

(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルプロポキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルブトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージメチルフェノキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルージエチルメトキシシラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチルーメチルジイソプロペンオキシシラン、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1, 3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N-メチルピロリドン等が挙げられる。

【0049】有機リチウム化合物を重合触媒として上述のような方法で得た共重合体のリビング末端に上記の変性剤を反応させることにより、水酸基、エポキシ基、アミノ基、シラノール基、アルコキシシラン基から選ばれる官能基を少なくとも1個有する原子団が結合している変性剤の残基が結合している変性共重合体を得られる。

【0050】本発明において、成分(1)または成分(3)の水添共重合体又は変性水添共重合体は、上記で得られた水素添加前の共重合体又は変性共重合体を水素添加することにより得られる。水添触媒としては、特に制限されず、従来から公知である(1) Ni、Pt、Pd、Ru等の金属をカーボン、シリカ、アルミナ、ケイソウ土等に担持させた担持型不均一系水添触媒、(2) Ni、Co、Fe、Cr等の有機酸塩又はアセチルアセトン塩などの遷移金属塩と有機アルミニウム等の還元剤とを用いる、いわゆるチーグラ型水添触媒、(3) Ti、Ru、Rh、Zr等の有機金属化合物等のいわゆる有機金属錯体等の均一系水添触媒が用いられる。

【0051】具体的な水添触媒としては、特公昭42-8704号公報、特公昭43-6636号公報、特公昭63-4841号公報、特公平1-37970号公報、特公平1-53851号公報、特公平2-9041号公報に記載された水添触媒を使用することができる。好ましい水添触媒としてはチタノセン化合物および/または

還元性有機金属化合物との混合物があげられる。チタノセン化合物としては、特開平8-109219号公報に記載された化合物が使用できるが、具体例としては、ビスシクロペンタジエニルチタンジクロライド、モノペンタメチルシクロペンタジエニルチタントリクロライド等の(置換)シクロペンタジエニル骨格、インデニル骨格あるいはフルオレニル骨格を有する配位子を少なくとも1つ以上もつ化合物があげられる。また、還元性有機金属化合物としては、有機リチウム等の有機アルカリ金属化合物、有機マグネシウム化合物、有機アルミニウム化合物、有機ホウ素化合物あるいは有機亜鉛化合物等があげられる。

【0052】水添反応は一般的に0~200℃、より好ましくは30~150℃の温度範囲で実施される。水添反応に使用される水素の圧力は0.1~15MPa、好ましくは0.2~10MPa、更に好ましくは0.3~5MPaが推奨される。また、水添反応時間は通常3分~10時間、好ましくは10分~5時間である。水添反応は、バッチプロセス、連続プロセス、或いはそれらの組み合わせのいずれでも用いることができる。

【0053】本発明において、成分(3)が変性水添共重合体の場合、一部変性されていない水添共重合体の変性水添共重合体に混在しても良い。成分(3)の変性水添共重合体に混在する未変性の水添共重合体の割合は、70%重量%以下、好ましくは60%重量%以下、より好ましくは50%重量%以下であることが推奨される。上記のようにして得られた水添共重合体又は変性水添共重合体の溶液は、必要に応じて触媒残渣を除去し、水添共重合体又は変性水添共重合体を溶液から分離することができる。溶媒の分離の方法としては、例えば水添後の溶液にアセトンまたはアルコール等の重合体に対する貧溶媒となる極性溶媒を加えて重合体を沈澱させて回収する方法、水添共重合体又は変性水添共重合体の溶液を攪拌下熱湯中に投入し、スチームストリッピングにより溶媒を除去して回収する方法、または直接重合体溶液を加熱して溶媒を留去する方法等を挙げることができる。

【0054】尚、本発明で使用する水添共重合体又は変性水添共重合体には、各種フェノール系安定剤、リン系安定剤、イオウ系安定剤、アミン系安定剤等の安定剤を添加することができる。本発明で成分(2)として用いるシリカ系無機充填剤とは化学式SiO₂、又はSi₃Alを構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばシリカ、クレイ、タルク、マイカ、ウォラストナイト、モンモリロナイト、ゼオライト、ガラス繊維等の無機繊維状物質などを用いることができる。また表面を疎水化したシリカ系無機充填剤や、シリカ系無機充填剤とシリカ系以外の無機充填剤の混合物も使用できる。本発明においてはシリカ及びガラス繊維が好ましい。

【0055】シリカとしては乾式法ホワイトカーボン、湿式法ホワイトカーボン、合成ケイ酸塩系ホワイトカー

ボン、コロイダルシリカと呼ばれているもの等が使用できる。これらは粒径が0.01~150 μm のものが好ましい。また本発明の組成物において、シリカが組成物中に分散し、シリカの添加効果を十分に発揮するためには、平均分散粒子径0.05~1 μm が好ましく、より好ましくは0.05~0.5 μm である。

【0056】次に本発明で成分(2)として用いる金属酸化物とは、化学式 M_xO_y (Mは金属原子、x、yは各々1~6の整数)を構成単位の主成分とする固体粒子のことをいい、例えばアルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛等を用いることができる。また金属酸化物と金属酸化物以外の無機充填剤の混合物も使用できる。また本発明で成分(2)として用いる金属水酸化物は、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化ジルコニウム、水和珪酸アルミニウム、水和珪酸マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、酸化錫の水和物、硼砂等の無機金属化合物の水和物等、水和系無機充填材であり、中でも水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウムが好ましい。さらに本発明で成分(2)として用

いるカーボンブラックとしては、FT、SRF、FEF、HAF、ISAF、SAF等の各クラスのカーボンブラックが使用でき、窒素吸着比表面積が50 mg/g 以上、DBP吸油量が80 ml/100g のカーボンブラックが好ましい。

【0057】本発明において、成分(2)であるシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物、カーボンブラックから選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤の配合量は、成分(1)の水添共重合体等100重量部に対し0.5~100重量部、好ましくは5~100重量部、更に好ましくは20~80重量部である。なお、成分(2)としてシリカ系無機充填剤、金属酸化物、金属水酸化物から選ばれる少なくとも1種の補強性充填剤とカーボンブラックを併用する場合、成分(1)の水添共重合体等100重量部に対し補強性充填剤の合計量0.5~100重量部においてカーボンブラックの配合量は、0.1~30重量部、好ましくは0.3~20重量部の範囲であることが推奨される。

【0058】本発明においては、シランカップリング剤を使用することができる。シランカップリング剤は、成分(1)または成分(3)と成分(2)の相互作用を緊密にするためのものであり、成分(1)または成分

(3)及び/又は成分(2)に対してそれぞれ親和性あるいは結合性の基を有しているものである。好ましいシランカップリング剤は、シラノール基又はアルコキシシランを有すると同時にメルカプト基又は/及び硫黄が2個以上連結したポリスルフィド結合を有するものである。

【0059】その例としてはビスー[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド、ビスー

[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-ジスルフィド、ビスー[2-(トリエトキシシリル)-エチル]-テトラスルフィド、3-メルカプトプロピル-トリメトキシシラン、3-トリエトキシシリルプロピル-N, N-ジメチルチオカルバモイルテトラスルフィド、3-トリエトキシシリルプロピルベンゾチアゾールテトラスルフィドなどがあげられる。シランカップリング剤の配合量は、成分(2)に対してその配合量の0.1~30重量%、好ましくは0.5~20重量%、更に好ましくは1~15重量%であることが、目的とする作用効果を得る上で推奨される。

【0060】本発明において成分(1)または成分(3)と成分(2)を混合する方法は、特に制限されるものではなく、公知の方法が利用できる。例えば、バンバリーミキサー、単軸スクリュ-押出機、2軸スクリュ-押出機、コニーダ、多軸スクリュ-押出機等の一般的な混和機を用いた熔融混練方法、各成分を溶解又は分散混合後、溶剤を加熱除去する方法等が用いられる。本発明においては押出機による熔融混練法が生産性、良混練性の点から好ましい。本発明において、成分(1)または成分(3)と成分(2)からなる組成物を加硫剤で加硫して加硫組成物とすることができる。加硫剤としては有機過酸化物、硫黄が使用され、その他に硫黄含有化合物などが使用される。加硫剤の使用量は、通常は、成分(1)または成分(3)100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部の割合で用いられる。

【0061】有機過酸化物としては、具体的にはジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4-ビス(tert-ブチルペルオキシ)バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシベンゾエート、tert-ブチルペルベンゾエート、tert-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルクミルペルオキシドなどがあげられる。

【0062】これらの中では、臭気性、スコーチ安定性の点で、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3,1,3-ビス(tert-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、1,1-ビス(tert-ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、

n-ブチル-4, 4-ビス (tert-ブチルペルオキシ) バレレート、ジ-tert-ブチルパーオキサイド等が好ましい。

【0063】また加硫に際して、加硫促進剤としてスルフェンアミド系、グアニジン系、チウラム系などが必要に応じた量使用される。上記有機過酸化物を使用して架橋するに際しては、硫黄、p-キノンジオキシム、p, p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N-4-ジニトロソアニリン、ニトロソベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N, N'-m-フェニレンジマレイミド等のペルオキシ架橋用助剤が使用できる。

【0064】また、ジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリレートモノマー、ビニルブチラート、ビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーなどを併用することができる。これらの加硫促進剤の使用量は、通常は、成分(1)または成分(3) 100重量部に対し0.01~20重量部、好ましくは0.1~15重量部の割合で用いられる。

【0065】本発明では、加工性を改良するために、ゴム用軟化剤を配合することが出来る。ゴム用軟化剤としては鉱物油又は液状もしくは低分子量の合成軟化剤が適している。なかでも、一般にゴムの軟化、増容、加工性向上に用いられるプロセスオイル又はエクステンダーオイルと呼ばれる鉱物油系ゴム用軟化剤は、芳香族環、ナフテン環、及びパラフィン鎖の混合物であり、パラフィン鎖の炭素数が全炭素中50%以上を占めるものがパラフィン系と呼ばれ、ナフテン環炭素数が30~45%のものがナフテン系、また芳香族炭素数が30%を超えるものが芳香族系と呼ばれる。

【0066】本発明で用いるゴム用軟化剤は、ナフテン系及び/又はパラフィン系のものが好ましい。合成軟化剤としては、ポリブテン、低分子量ポリブタジエン、流動パラフィン等が使用可能であるが、上記鉱物油系ゴム用軟化剤が好ましい。本発明におけるゴム用軟化剤の配合量は、成分(1)または成分(3) 100重量部に対して0~100重量部、好ましくは10~90重量部、更に好ましくは30~90重量部である。100重量部を超えるとブリードアウトを生じやすく、組成物表面にベタツキを生ずるおそれがあり好ましくない。

【0067】また本発明においては、熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重合体を成分(1)の水添共重合体等と組み合わせて使用することができる。熱可塑性樹脂としては、共役ジエン化合物とビニル芳香族化合物とのブロック共重合樹脂及びその水素添加物、前記のビニル芳香族化合物の重合体、前記のビニル芳香族化合物と他のビニ

ルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸及びアクリルメチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸及びメタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等との共重合樹脂、ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)、アクリロニトリルアクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合樹脂(MBS)などである。

【0068】また、ポリエチレン、エチレンを50重量%以上含有するエチレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-ブチレン共重合体、エチレン-ヘキセン共重合体、エチレン-オクテン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体及びその加水分解物、エチレン-アクリル酸アイオノマーや塩素化ポリエチレンなどのポリエチレン系樹脂、ポリプロピレン、プロピレンを50重量%以上含有するプロピレンとこれと共重合可能な他のモノマーとの共重合体、例えば、プロピレン-エチレン共重合体、プロピレン-アクリル酸エチル共重合体や塩素化ポリプロピレンなどのポリプロピレン系樹脂などである。

【0069】また、エチレン-ノルボルネン樹脂等の環状オレフィン系樹脂、ポリブテン系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂及びその加水分解物、アクリル酸及びそのエステルやアミドの重合体、ポリアクリレート系樹脂、アクリロニトリル及び/又はメタクリロニトリルの重合体、これらのアクリロニトリル系モノマーを50重量%以上含有する他の共重合可能なモノマーとの共重合体であるニトリル樹脂、ナイロン-46、ナイロン-6、ナイロン-66、ナイロン-610、ナイロン-11、ナイロン-12、ナイロン-6ナイロン-12共重合体などのポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、熱可塑性ポリウレタン系樹脂である。

【0070】また、ポリ-4,4'-ジオキシジフェニル-2,2'-プロパンカーボネートなどのポリカーボネート系重合体、ポリエーテルスルホンやポリアリルスルホンなどの熱可塑性ポリスルホン、ポリオキシメチレン系樹脂、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルなどのポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド、ポリ4,4'-ジフェニレンスルフィドなどのポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリアリレート系樹脂、ポリエーテルケトン重合体又は共重合体、ポリケトン系樹脂、フッ素系樹脂、ポリオキシベンゾイル系重合体、ポリイミド系樹脂、1,2-ポリブタジエン、トランスポリブタジエンなどのポリブタジエン系樹脂などである。これらの熱可塑性樹脂の数平均分子量は一般に1000以上、好ましくは5000~500万、更に好ましくは1万~100万である。成分(2)の熱可塑性樹脂として特に好ましいものは、スチレン系樹脂、エチレン

系やプロピレン系の共重合体である。

【0071】ゴム状重合体は本発明で規定する水添共重合体等とは異なるゴム状重合体であり、例えばブタジエンゴム及びその水素添加物、スチレン-ブタジエンゴム及びその水素添加物、イソブレンゴム、アクリロニトリル-ブタジエンゴム及びその水素添加物、クロロブレンゴム、エチレン-プロピレンゴム、エチレン-プロピレン-ジエンゴム、エチレン-ブテン-ジエンゴム、エチレン-ブテンゴム、エチエン-ヘキセンゴム、エチレン-オクテンゴム等のオレフィン系エラストマー、ブチルゴム、アクリルゴム、フッ素ゴム、シリコンゴム、塩素化ポリエチレンゴム、エピクロルヒドリンゴム、 α 、 β -不飽和ニトリル-アクリル酸エステル共役ジエン共重合ゴム、ウレタンゴム、多硫化ゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体及びその水素添加物、スチレン-イソブレンブロック共重合体及びその水素添加物等のスチレン系エラストマー、天然ゴムなどが挙げられる。

【0072】これらのゴム状重合体は、官能基を付与した変性ゴムであっても良い。これらは単独または複数を組み合わせて使用することができる。成分(1)または成分(3)に熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重合体を組み合わせて使用する場合、これらの熱可塑性樹脂及び/又はゴム状重合体は、一般に成分(1)または成分

(3) 100重量部に対して、0~500重量部、好ましくは5~300重量部、更に好ましくは10~200重量部の割合で使用される。

【0073】本発明の組成物には、本発明の目的を損なわない範囲内で必要に応じて、他の軟化剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、耐候安定剤、老化防止剤、充填剤、着色剤、滑剤等の添加物を配合することが出来る。充填剤としては、具体的には炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム等が挙げられる。また、製品の硬さや流動性の調節の為に、必要に応じて配合することが出来る軟化剤としては、具体的にはヒマシ油、アミニ油等種々のものが使われる。これらの軟化剤は混練時に添加しても、成分

(1)または成分(3)の製造時に予め該共重合体の中に含ませておいても良い。

【0074】本発明の組成物は、通常実施される加硫方法で加硫され、例えば、120~200℃の温度で、好適には140~180℃の温度で加硫される。得られる水添共重合体組成物の加硫組成物は加硫物の状態でその性能を発揮する。本発明の水添共重合体組成物は、加硫組成物の形態でタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、はきもの、発泡体などにその特徴を生かして適用できる。

【0075】

【発明の実施の形態】以下実施例により本発明を具体的に説明する。尚、以下の実施例において、重合体の特性や物性の測定は、次のようにして行った。

1 共重合体の特性

1) スチレン含有量

紫外分光光度計(島津製作所製、UV-2450)を用いて測定した。

2) ポリスチレンブロック含量

水添前の重合体を用い、I. M. Kolthoff, et al., J. Polym. Sci. 1, 429 (1946)に記載の方法で測定した。

3) ビニル結合量及び水添率

核磁気共鳴装置(BRUKER社製、DPX-400)を用いて測定した。

【0076】4) 分子量及び分子量分布

GPC(装置は、ウォーターズ製)で測定し、溶媒にはテトラヒドロフランを用い、測定条件は、温度35℃で行った。分子量は、クロマトグラムのピークの分子量を、市販の標準ポリスチレンの測定から求めた検量線(標準ポリスチレンのピーク分子量を使用して作成)を使用して求めた重量平均分子量である。尚、クロマトグラム中にピークが複数有る場合の分子量は、各ピークの分子量と各ピークの組成比(クロマトグラムのそれぞれのピークの面積比より求める)から求めた平均分子量をいう。また、分子量分布は、得られた重量平均分子量と数平均分子量の比である。

【0077】5) 結晶化ピーク及び結晶化ピーク熱量

DSC[マックサイエンス社製、DSC3200S]で測定した。室温から30℃/分の昇温速度で150℃まで昇温し、その後10℃/分の降温速度で-100℃まで降温して結晶化カーブを測定して結晶化ピークの有無を確認した。また、結晶化ピークがある場合、そのピークが出る温度を結晶化ピーク温度とし、結晶化ピーク熱量を測定した。

【0078】6) 変性率

シリカゲルを充填剤としたGPCカラムに、変性した成分が吸着する特性を応用し、試料及び低分子量内部標準ポリスチレンを含む試料溶液に関して、上記4のポリスチレン系ゲル(昭和電工製:Shodex)のGPCと、シリカ系カラムGPC(デュボン社製Zorbax)の両クロマトグラムを測定し、それらの差分よりシリカカラムへの吸着量を測定し変性率を求めた。

【0079】水添共重合体等の調製

水添共重合体等は以下の方法で調製した。なお、下記の実施例において、水添反応に用いた水添触媒は、下記の方法で調製した。窒素置換した反応容器に乾燥、精製したシクロヘキサン1リットルを仕込み、ビス(η^5 -シクロペンタジエニル)チタニウムジクロリド100ミリモルを添加し、十分に攪拌しながらトリメチルアルミニウム200ミリモルを含むn-ヘキサン溶液を添加して、室温にて約3日間反応させた。

【0080】<ポリマー1の調製>内容積が10L、L/D4の攪拌装置及びジャケット付き槽型反応器を2基

使用して連続重合を行った。1基目の反応器の底部から、ブタジエン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を4.51 L/h rの供給速度で、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を5.97 L/h rの供給速度で、またn-ブチルリチウムをモノマー100 gに対して0.077 gになるような濃度に調整したシクロヘキサン溶液を2.0 L/h rの供給速度で、更にN, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミンのシクロヘキサン溶液をn-ブチルリチウム1モルに対して0.44モルになるような供給速度でそれぞれ供給し、90℃で連続重合した。

【0081】反応温度はジャケット温度で調整し、反応器の底部付近の温度は約88℃、反応器の上部付近の温度は約90℃であった。重合反応器における平均滞留時間は、約45分であり、ブタジエンの転化率はほぼ100%、スチレンの転化率は99%であった。1基目から出たポリマー溶液を2基目の底部から供給、また同時に、スチレン濃度が24重量%のシクロヘキサン溶液を2.38 L/h rの供給速度で2基目の底部に供給し、90℃で連続重合した。2基目出口でのスチレンの転化率は98%であった。連続重合で得られたポリマーを分析したところ、スチレン含有量は67重量%、ブロックスチレン量が20重量%、ブタジエン部のビニル結合含量は14重量%であった。スチレン含有量とブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロック率は30%であった。

【0082】次に、連続重合で得られたポリマーに、上記水添触媒をポリマー100重量部当たりTiとして100 ppm添加し、水素圧0.7 MPa、温度65℃で水添反応を行った。得られた水添共重合体（ポリマー1）は、分子量250,000、分子量分布1.9、スチレン含有量71重量%、ブロックスチレン量15重量%、ブタジエン部のビニル結合含量16重量%、水素添加率77%であった。スチレン含有量とブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロック率は21%であった。また、DSC法による結晶化温度及び結晶化ピーク熱量の測定において、ポリマー1は-50~100℃の温度範囲において結晶化ピークが現れず、結晶化ピーク熱量もゼロであった。

【0083】＜ポリマー2の調製＞2基目から出たリビングポリマーの溶液に変性剤として、テトラグリシジル-1,3-ビスアミノメチルシクロヘキサン（以後、変

性剤M1と呼ぶ）を重合に使用したn-ブチルリチウムに対して等モル反応させる以外は、ポリマー1と同様の方法で共重合体を得、その後水添反応を行った。得られた変性水添共重合体（ポリマー2）は、分子量220,000、分子量分布1.9、スチレン含有量67重量%、ブロックスチレン量20重量%、ブタジエン部のビニル結合含量14重量%、水素添加率80%であった。スチレン含有量とブロックスチレン量の分析値より、スチレンのブロック率は30%であった。また、変性水添共重合体中の未変性水添共重合体の割合は25%であった。また、DSC法による結晶化温度及び結晶化ピーク熱量の測定において、ポリマー1は-50~100℃の温度範囲において結晶化ピークが現れず、結晶化ピーク熱量もゼロであった。

【0084】水添共重合体組成物の調製方法

表1に示す配合処方に従い下記の混練方法でゴム配合物を得た。外部より循環水による温度制御装置を付属した密閉混練機（内容量1.7リットル）を使用し、第一段の混練として、充填率65%、ローター回転数66/77 rpmの条件で、原料ゴム、補強性充填材（シリカ及びカーボンブラック）、シランカップリング剤、パラフィン系オイルを添加して4分間混練した。この際、密閉混合機の温度を約120℃に制御し、排出温度約160℃の配合物を得た。

【0085】ついで、第二段の混練として、上記で得た配合物を室温まで冷却後、亜鉛華、ステアリン酸を加えて上記と同じ密閉混練機を使用して3分間混練した。この場合、混合機の温度を約130℃に制御した。上記で得られた配合物を冷却後、第三段の混練として、70℃に設定したオープンロールにて、硫黄、加硫促進剤を添加して混練した。上記で得られた混練物を成型し、160℃で所定時間、加硫プレスにて加硫して性能を測定した。

【0086】

【実施例1~2】表1に示した配合処方に従い、上述した方法で水添共重合体組成物の加硫物を作製し、それらの物性を測定した。その結果、原料ゴムとしてポリマー1を使用した水添共重合体組成物（実施例1）、原料ゴムとしてポリマー2を使用した水添共重合体組成物（実施例2）は、本発明が目的とする良好な特性を有する。

【0087】

【表1】

	配合原料	配合組成
第一段 混練	原料ゴム	100
	シリカ * 1	50
	2	1
	シランカップリング剤 * 3	4
	パラフィン系オイル * 4	20
第二段 混練	亜鉛華	5
	ステアリン酸	1
第三段 混練	硫黄	1.4
	加硫促進剤TT * 5	1.4
	加硫促進剤M * 6	0.5

(表中の数字の単位はすべて重量部)

【備考】

- * 1: Degussa社製 商品名: ULTRASIL VN3
 * 2: 東海カーボン(株)製 商品名: シーストKH
 * 3: Degussa社製 シランカップリング剤Si69
 物質名: ビスー[3-(トリエトキシシリル)-プロピル]-テトラスルフィド
 * 4: 出光興産(株)製 商品名: ダイアナプロセスオイル PW-380
 * 5: テトラメチルチウラム・ジスルフィド
 * 6: 2-メルカプトベンゾチアゾール

【0088】

* 磨耗性、耐傷付き性、強度等に優れ、その特徴を生かし

【発明の効果】 特定の水添共重合体と補強性充填剤からなる本発明の水添共重合体組成物は、柔軟性にとみ、耐*

て加硫組成物の形態でタイヤ用途や防振ゴム、ベルト、工業用品、はきもの、発泡体などの用途に適用できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C O 8 L 53/02

C O 8 L 53/02

Fターム(参考) 4J002 BC011 BC051 BC081 BC101
 BP011 DA036 DE066 DE076
 DE086 DE096 DE146 DJ006
 DJ016 DJ046 DJ056 DL006
 FA046 FB126 FB136 FB146
 FD016 FD140 GC00 GM01
 GN01

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.